

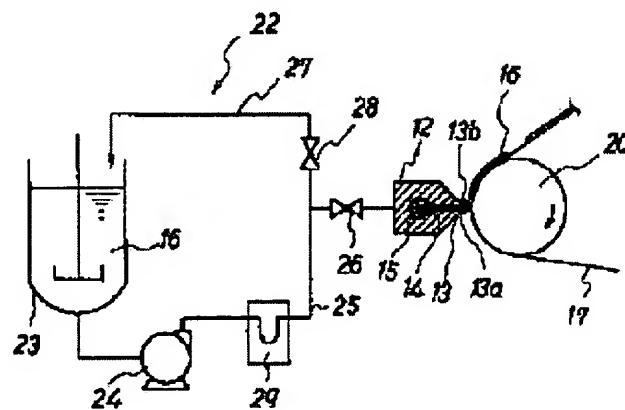
MANUFACTURE OF SHEET-SHAPED ELECTRODE PLATE AND NONAQUEOUS ELECTROLYTE BATTERY

Patent number: JP10055799
Publication date: 1998-02-24
Inventor: KADIO HIDEKI; HASHIMOTO MINORU; FURUICHI MITSURU; MATSUMOTO KOICHI
Applicant: TOSHIBA BATTERY
Classification:
 - international: H01M4/04; H01M6/16; H01M10/04; H01M10/38; H01M10/40; H01M4/04; H01M6/16; H01M10/04; H01M10/36; (IPC1-7): H01M4/04; H01M6/16; H01M10/04; H01M10/38; H01M10/40
 - european:
Application number: JP19960210160 19960808
Priority number(s): JP19960210160 19960808

[Report a data error here](#)

Abstract of JP10055799

PROBLEM TO BE SOLVED: To effectively form a non-coated part for welding a tab plate on a conductive substrate and form a good electrode mix layer having the desired length at the same time in the manufacture of a sheet-shaped electrode plate for a nonaqueous electrolyte battery. **SOLUTION:** In the manufacture of a nonaqueous electrolyte battery comprising a positive electrode, a negative electrode, a separator, and an electrolyte, an electrode material coating solution 16 having an apparent viscosity of 500-100000mPa.S (shear rate 13sec⁻¹) is discharged with a die nozzle 12 connected to a coating solution intermittent supply system 22, and applied to a running conductive substrate material 17, while a non-coated part is formed at the constant intervals in the length direction, to manufacture a sheet-shaped electrode. The non-coated part is formed in such a way that the die nozzle 12 or the conductive substrate material 17 is moved in almost the vertical direction to the coating surface of the conductive substrate material 17 or the tip surface of the die nozzle 12 to relatively separate them.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY

特開平10-55799

(43)公開日 平成10年(1998)2月24日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
H 01 M 4/04			H 01 M 4/04	A
6/16			6/16	D
10/04			10/04	W
10/38			10/38	
10/40			10/40	Z

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 13 頁)

(21)出願番号	特願平8-210160	(71)出願人	000003539 東芝電池株式会社 東京都品川区南品川3丁目4番10号
(22)出願日	平成8年(1996)8月8日	(72)発明者	海藤 英樹 東京都品川区南品川3丁目4番10号 東芝 電池株式会社内
		(72)発明者	橋本 稔 東京都品川区南品川3丁目4番10号 東芝 電池株式会社内
		(72)発明者	古市 満 東京都品川区南品川3丁目4番10号 東芝 電池株式会社内
		(74)代理人	弁理士 須山 佐一

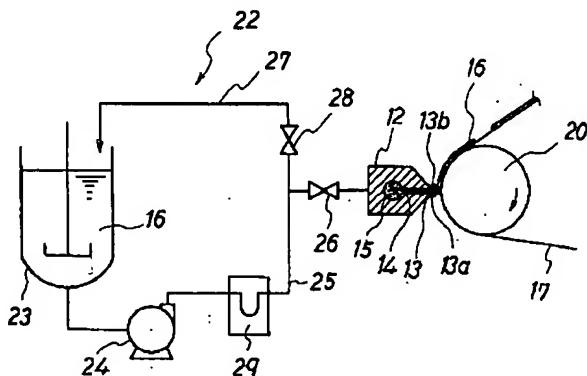
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 シート状極板の製造方法および非水電解質電池

(57)【要約】

【課題】 非水電解質電池のためのシート状極板の製造において、導電性基材上にタブ部溶接のための未塗布部を効率的に形成しながら、任意の長さの良好な電極合剤層を形成する。

【解決手段】 正極、負極、セパレータ、電解質からなる非水電解質電池の製造方法において、見掛け粘度が 5 00 ~ 100000 mPa · S (剪断速度 13 sec⁻¹) の電極材料塗布液を、塗布液間欠供給システムに接続されたダイノズルによって吐出させ、走行する導電性基材上に、その長手方向の一定間隔ごとに未塗布部を設けながら塗布を行ない、シート状極板を製造する。未塗布部を設けるには、ダイノズルまたは導電性基材を、導電性基材の塗布面またはダイノズルの先端面に対してほぼ垂直な方向に移動させ、両者を相対的に離間させるなどの方法が採られる。



BEST AVAILABLE COPY

【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極、負極、セパレータ、電解質から成る非水電解質電池の製造において、見掛け粘度が 500～10000mPa・S（剪断速度 13se^{c-1}）の粘性を有する電極材料塗布液を、塗布液供給システムに接続されたダイノズルによって吐出させ、走行する導電性基材上に、長手方向の一定間隔ごとに未塗布部を設けながら前記塗布液を塗布することを特徴とするシート状極板の製造方法。

【請求項2】 前記ダイノズルを前記導電性基材の塗布面に対してほぼ垂直な離間する方向に移動させることにより、前記未塗布部を設けることを特徴とする請求項1記載のシート状極板の製造方法。

【請求項3】 前記導電性基材を前記ダイノズルの先端面に対してほぼ垂直な離間する方向に移動させることにより、前記未塗布部を設けることを特徴とする請求項1記載のシート状極板の製造方法。

【請求項4】 前記ダイノズルを前記導電性基材の走行方向に対して平行な方向に振らせることにより、前記未塗布部を設けることを特徴とする請求項1記載のシート状極板の製造方法。

【請求項5】 前記塗布液供給システムにおいて、前記ダイノズルへの塗布液の供給を間欠的に行なうことにより、前記未塗布部を設けることを特徴とする請求項1乃至4のいずれか1項記載のシート状極板の製造方法。

【請求項6】 請求項1乃至5のいずれか1項に記載した方法により製造したシート状極板から作製したシート状電極を有することを特徴とする非水電解質電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、シート状極板の製造方法、およびこのシート状極板から作製したシート状電極を用いた非水電解質電池に関する。

【0002】

【従来の技術】負極活物質としてリチウムを用いた非水電解質電池が、高エネルギー密度電池として注目されており、特に正極活物質に二酸化マンガン、フッ化炭素、塩化チオニルなどを用いた一次電池は、電卓、時計の電源やメモリのバックアップ電池として多用されている。

【0003】さらに近年、カーメラ一体型VTR、ラップトップパソコン、携帯電話などの各種の電子機器の小型化、軽量化に伴い、それらの電源として高エネルギー密度の二次電池の要求が高まり、炭素材料を負極活物質とするリチウム二次電池の研究が盛んに行われている。

【0004】しかしながら、リチウム電池に代表される、有機電解液を主成分とする非水電解質を用いる電池（非水電解質電池）では、非水電解質の電気伝導度が水系電解質に比べて低いので、電極板を薄くする必要がある。また、大電流を取り出すには反応面積を大きくする必要があるため、正、負の電極板をシート状にし、これ

らの電極板をセパレータを介してロール状に巻回した渦巻式構造が採用されている。

【0005】このような電池の構造の一例を、図7に示す。

【0006】図に示す電池では、正極板1と負極板2とが、大きなイオン透過度を持つ絶縁性薄膜のセパレータ3を介して積層され、ロール状に巻回されて容器4内に収容されている。そして、正極板1の内周端部の集電体には、正極タブ板5が接続されており、正極タブ板5はさらに封口体6aを介して正極端子6に接続されている。また、負極板2の外周端部の集電体には、負極タブ板7が接続されており、負極タブ板7はさらに容器4底部の負極端子8に接続されている。

【0007】ここで正極板1および負極板2は、それぞれ導電性基材の両面に、正極活物質または負極活物質、導電剤、結着剤などを主体とする電極合剤が塗布されたシート状極板から、所望の寸法に切り出して作製されるが、正極タブ板5および負極タブ板6を正極板1および負極板2にそれぞれ接続する場合、従来は、図8（a）～（c）にそれぞれ示すように、極板9（正極板または負極板）ごとタブ板10（正極タブ板または負極タブ板）に十文字の切り込みを入れ、タブ板10を裏側に折り返してかしめる方式が採られていた。しかし、この方式によりタブ板10の接続が行なわれた電池は、インピーダンスが一定せず不安定であった。また、かしめた部分が厚くなったり、かしめ部11の先端がセパレータを突き破り短絡するなどの問題があった。

【0008】また、タブ板を極板に接続するには、溶接等の方法も用いられているが、溶接を行なうには、極板における溶接部を電極合剤のない導電性基材の生地部とする必要がある。

【0009】そして、このような導電性基材の生地部を形成するために、従来から、電極材料塗布液の塗布、乾燥により形成された電極合剤層を除去することが行なわれていた。除去する方法として、特公昭60-48865号公報では、一対のナイフ材で筋入れを行なうとともに筋間の電極合剤層をスリガーフライスにより削り落とす方法が開示されている。また、特開平2-98040号公報では、両面に塗布された電極合剤層の上下両方向から刃状体を当接し、電極合剤を剥離除去する方法が提案されている。しかしこれらの方法では、電極合剤の剥離除去という余分な作業工程を必要とし、かつ除去された電極合剤が無駄になっていた。

【0010】一方、電極合剤の塗布工程で、導電性基材の生地部を残す方法も行なわれている。すなわち、シート状極板の製造において、電極活物質に導電剤を混合しさらに結着剤などを加えペースト化した電極材料（電極合剤）塗布液を、導電性基材の両面に予め過剰に供給し、ドクターブレード直前に設けたシャッターを用いて塗布液の供給を停止することにより、導電性基材の走行

方向（長手方向）に一定間隔で未塗布部を設ける方法が提案されている。しかしこの方法では、シャッターを閉じて塗布液の供給を停止した後も、ドクターブレードに残った塗布液が未塗布部に付着することが多かった。そのため、タブ板を未塗布部に溶接により接続する場合、付着した電極合剤がタブ板の溶接強度を低下させ、タブ板の剥離が発生しやすいという問題があった。

【0011】また、グラビア方式やリバース方式などのローラー塗布において、導電性基材の走行方向に電極合剤の未塗布部を設ける方法が考えられる。例えば、バックアップロールにより導電性基材に塗布液を転写するリバースロール方式で、バックアップロールをコーティングロールから離間させることにより、未塗布部を形成することができる。しかし、バックアップロールがコーティングロールから離れている間もコーティングロールは動いているため、次にバックアップロールがコーティングロール上の塗布液に接触するときの塗布厚が著しく厚くなる。これを回避するため、バックアップロールが離れると同時にコーティングロールの動作を停止させることができると考えられるが、この方法では、多少の改善にはなるが大きな効果は得られなかった。そのうえ、コーティングロールを停止させることで該ロール上の塗布液の乾燥むらが起り、塗布初めと終りに盛り上がりが発生するなど、塗布層の厚さが不均一になり、表面平滑性が乏しくなった。

【0012】さらに、スロットノズルを有するエクストルージョン型注液器により電極材料塗布液を吐出させ、走行する導電性基材上に走行方向（長手方向）に平行に未塗布部を設けながら塗布し、シート状極板を製造する方法が提案されている（特開平7-94170号公報記載）。この方法は連続塗工方式であり、電極合剤の存在しない縦ストライプ状の未塗布部を連続的に設けながら、良好な塗布層を形成することができる。

【0013】しかしながらこの方法では、未塗布部の位置や幅の変更を行なう場合に、スロットノズルを交換したり、開口部を分画するためにスロット部に密着固定した板状体を移動させるなど、余分な工程を必要とした。

【0014】

【発明が解決しようとする課題】このように、タブ板の溶接のために、一旦塗布、乾燥された電極合剤層を剥離除去し導電性基材の生地部を出す方法においては、余分な工程を必要とし、シート状極板の効率的な製造を行なうことができなかつた。

【0015】また、ドクターブレード直前に設けたシャッターにより電極合剤の未塗布部を形成する方法では、未塗布部に付着した電極合剤が、タブ板の溶接強度の低下および溶接後のタブ板剥離を発生させやすいという問題があつた。さらに、ローラー塗布により未塗布部を設ける方法では、塗布部の初めと終わりに盛り上がりが生じ、プレス時に導電性基材の切断が生じるおそれがあつた。

た。

【0016】またさらに、スロットノズルを有するエクストルージョン型注液器を使用し、導電性基材上に走行方向に沿って未塗布部を設けながら、電極材料塗布液を塗布する方法では、未塗布部の位置や幅の変更を行なう場合に余分な工程を必要とし、必ずしも効率的な方法といえなかつた。

【0017】本発明は、これらの問題を解決するためになされたもので、非水電解質電池の電極として用いるシート状極板の製造において、導電性基材上にタブ板を溶接するための未塗布部を効率的に形成しながら、任意の長さの良好な電極合剤層を設ける方法を提供することを目的とする。

【0018】

【課題を解決するための手段】上記課題は、正極、負極、セパレータ、電解質から成る非水電解質電池の製造において、見掛け粘度が500～100000mPa・S（剪断速度 13sec^{-1} ）の粘性を有する電極材料塗布液を、塗布液供給システムに接続されたダイノズルによって吐出させ、走行する導電性基材上に、長手方向の一定間隔ごとに未塗布部を設けながら前記塗布液を塗布することを特徴とするシート状極板の製造方法により達成される。

【0019】また、このような製造方法において未塗布部を設けるには、以下に示す方法のうちのいずれかの方法を探ることができる。すなわち、ダイノズルを導電性基材の塗布面に対してほぼ垂直な離間する方向に移動させる第1の方法、導電性基材をダイノズルの先端面に対してほぼ垂直な離間する方向に移動させる第2の方法、ダイノズルを導電性基材の走行方向に対して平行な方向に振らせる第3の方法、塗布液供給システムにおいてダイノズルへの塗布液の供給を間欠的に行なう第4の方法のうちで、いずれかの方法を探ることができる。さらに、第4の方法（ダイノズルへの塗布液の間欠供給）を、前記した第1乃至第3の方法と併用して行なうことにより、未塗布部の形成をより効率的にかつ確実に行なうことが可能である。

【0020】本発明に用いるダイノズルの一例を、図1に示す。

【0021】このダイノズル12は、図に示すように、2つのリップ13が適当な間隙を保つて対向配置されてランド14が形成され、このランド14に連通した液溜め用マニホールド15を内部に有している。電極材料

（電極合剤）塗布液16は、外部に設けられた塗布液供給システム（図示を省略。）によりマニホールド15に定量供給され、さらに、ランド14を経てリップ13先端部に開口形成されたランド出口部から吐出される。またダイノズル12は、リップ13先端部が走行する導電性基材17と一定間隔を保つように設置されており、リップ13先端部から吐出された電極材料塗布液16が、導電性基材17上に均一に塗布される。なお、ダイノズ

ル12を構成する材料としては、塗布液が腐食性を有するもの場合には耐食性が良好な材料が選ばれるが、通常は金属、合金、セラミック、プラスチック等が用いられる。また、2つのリップ13間の好ましい間隙、すなわちランド14出口部の好ましい幅は、電極材料塗布液の粘度（見掛け粘度）によっても異なるが、50～1200μmであり、より好ましくは100～800μmとする。

【0022】そして本発明においては、このようなダイノズル12による電極材料塗布液16の塗布において、ダイノズル12または導電性基材17を、該導電性基材17の塗布面またはダイノズル12のリップ13先端面に対してほぼ垂直な方向に移動させ、相対的に離間させるか、または、ダイノズル12を導電性基材17の走行方向に対して平行な方向に振らせる（スイングさせる）か、あるいは塗布液供給システムによるダイノズル12への塗布液供給を間欠的に行なうことにより、図2に塗布パターンを示すように、導電性基材17の電極合剤塗布部18において、長手方向（塗布方向）の一定間隔ごとに未塗布部19を設けることができる。なお、未塗布部19は、導電性基材17の表裏両面の同じ位置でも多少ずれた位置でも、どちらの位置に形成しても良い。また、導電性基材17の幅方向両端部にもそれぞれ未塗布の耳部19aが形成されるが、これらは、塗布液が両幅端部からはみ出してバックアップホール等に付着しないように設けた塗り残し部であり、通常切り落とされ、電極板には使用されない。

【0023】このような塗布パターンにおいて、塗布部18の長さおよび未塗布部19の長さは、それぞれ切り出して使用される電極のサイズに合わせて任意に変更することができる。また、このような塗布パターンを有する塗布シートを、まず電池のサイズ（高さ）に合わせて長手方向に平行に切り出し（切出し線を破線で示す。）た後、幅方向に裁断して1個の電極を取り出すが、このとき破線口で示すように、未塗布部19を二分して切り離すこともできるし、破線ハで示すように、塗布部18と未塗布部19との境界で切り離すこともできる。さらに、このような塗布パターンを有する塗布膜の厚さは、乾燥後の厚さで5～1800μm（特に50～500μm）の範囲とすることが好ましい。

【0024】本発明において塗布される電極材料塗布液は、電極活物質、導電剤、接着剤、溶媒などを含むことができる。電極活物質としては、H⁺、Li⁺、N^{a+}、K⁺が挿入および／または放出できる化合物であれば、どのような化合物でも良いが、なかでも遷移金属酸化物、遷移金属カルコゲナイト、炭素質材料等を用いることができ、特にリチウム含有遷移金属酸化物または炭素質材料の使用が好ましい。なお、遷移金属としては、Co、Mn、Ni、V、Feを主体とするものが好ましく、このような遷移金属酸化物として、具体的には、Li₂CO₃、Li₂NiO₂、Li₂Mn₂O₄、L

i₂CoVO₄、Li₂NiVO₄、Li₂Co_{0.9}Sn_{0.1}O₂、Fe₃O₄、V₂O₅などが挙げられる。また、炭素材料としては、002面の面間隔が0.335～0.38nm、密度が1.1～2.3g/cm³のものの使用が好ましく、具体的には、黒鉛、石油コーカス、クレゾール樹脂焼成炭素、フラン樹脂焼成炭素、ポリアクリロニトリル繊維焼成炭素、気相成長炭素、メソフェーズピッチ焼成炭素などを挙げることができる。

【0025】導電剤としては、構成された電池において化学変化を起こさない電子伝導性材料であれば、どのようなものでも使用することができる。通常、天然黒鉛（鱗片状黒鉛、鱗片状黒鉛など）、人工黒鉛、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッテンブラック、炭素繊維、金属粉、金属繊維あるいはポリフェニレン誘導体等の導電性材料を、1種単独または2種以上混合して使用することができ、特に黒鉛とアセチレンブラックとの併用が好ましい。

【0026】結着剤としては、非水電解質電池に使用する有機電解液に溶解または膨潤しにくい多糖類、熱可塑性樹脂、あるいはゴム弾性を有するポリマーを、1種または2種以上混合して用いることができる。具体的には、デンプン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ポリビニルアルコール、ポリビニルクロリド、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、フッ素ゴム、エチレン-プロピレン-ジエンターポリマー（EPDM）、スチレン-タジエンゴム、ポリブタジエン、ポリエチレンオキシド等を挙げることができる。これらの結着剤は、溶媒に溶解しても良いし、分散または懸濁などのようにエマルジョン状態であっても良い。

【0027】さらに、これらの電極活物質、導電剤、接着剤を混練する際の溶媒としては、水あるいは1種または2種以上の有機溶剤の混合物を用いることができる。有機溶剤の種類は特に限定されないが、N-メチルピロリドン、キシレン、トルエン、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサン、エタノール、メタノール、酢酸エチル、酢酸ブチル、メチレンクロライド、エチレンクロライド、エチルセロソルブ等の使用が好ましい。

【0028】本発明において、電極材料塗布液の組成は特に限定されないが、通常、電極活物質100重量部に対し、導電剤を1～10重量部、接着剤を0.1～20重量部の割合とし、溶媒を加えて固形分比率が10～80重量%とすることが好ましい。また、このような電極材料塗布液は、剪断速度13sec⁻¹での見掛けの粘度が500～100000mPa·Sより好ましくは1000～50000mPa·Sの粘性を有する液とする。塗布液の見掛け粘度が500Pa·S未満では、塗布液の供給停止後にダイノズルのリップ先端から液だれが発生しやすくなり、逆に見掛け粘度が100000Pa·Sを越える場合には、ダイノズルの吐出圧力が高く

なりすぎて、ランドの口径（リップクリアランス）が不安定になりやすく、均一な塗布厚精度が得られない。さらに、塗布液の温度は、必要に応じて制御することができるが、塗布時において、10~60°C（特に15~45°C）の範囲とすることが好ましく、かつ塗布液とダイノズルの温度を常に等しくして塗布することが望ましい。

【0029】本発明において使用される導電性基材は、特に限定されるものではないが、アルミニウム、銅、ニッケル、ステンレス等の金属箔や、無機酸化物、有機高分子材料、炭素等の導電性フィルムを用いることができる。また、このような導電性基材の形態は、連続シート、穴あきシート、ネット状（網状）シートなど、いろいろな形態とすることができますが、特に連続シートとすることが好ましい。さらに、導電性基材の厚さは5~30μmとすることが好ましい。

【0030】本発明においては、このような導電性基材の表裏両面に、電極材料塗布液が逐次または同時に塗布された後、乾燥室に搬送されて、塗布膜中の溶媒が除去され、次いでプレスローラ間を通して等の方法でプレス処理される。乾燥方法としては、熱風乾燥、赤外線乾燥、接触ドラムなどの乾燥方法あるいはこれらを組合せて用いることができる。熱風乾燥の場合の乾燥温度は、塗布液の組成によって設定されるが、50~180°C（特に90~130°C）とすることが好ましい。

【0031】こうして本発明の方法により製造されたシート状極板から作製した電極を、正極と負極のどちらか一方または両方として用い、円筒形、角形などの一次電池または2次電池を作製することができます。ここで、正極シートと負極シートとを分離するセパレータとしては、例えば、ポリエチレンフィルム、微孔性ポリプロピレンフィルム、ガラス繊維フィルムなどが挙げられる。また電解質としては、有機溶媒として、例えばプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、γ-ブチロラクトン、1,2-ジメトキシエタン、テトラヒドロキシフランなどの非プロトン性有機溶媒の少なくとも1種以上を混合した溶媒と、その溶媒に溶けるリチウム塩、例えばLiClO₄、LiBF₄、LiPF₆、LiCF₃SO₃、LiCF₃CO₂、LiAsF₆などの1種以上の塩から構成された溶液が挙げられる。

【0032】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態を、図面に基づいて説明する。

【0033】図3は、本発明のシート状極板の製造方法に使用する塗布装置を概略的に示す図である。

【0034】この塗布装置においては、導電性基材17が回転するバックアップロール20のロール面に密着して連続的に走行し、この導電性基材17に対してリップ13先端部が一定間隔を保つように、ダイノズル12が

設置されている。ダイノズル12は、リップ13が導電性基材17の塗布面に対して正確に直角をなすように配置することが好ましいが、直角以外の角度をなすように配置しても良い。なお、バックアップロール20は、導電性基材17とダイノズル12（リップ13先端部）との間隔を保持し、かつ導電性基材17の走行速度を一定に保つ働きをしている。また、図4に示すように、導電性基材17を隣接配置されたバックアップロール20およびガイドロール21のロール面にそれぞれ密着させて走行させ、これらのロールの中間部でリップ13先端部と導電性基材17とが一定間隔を保つように、ダイノズル12を設置することもできる。

【0035】ダイノズル12は、適当な間隙を保つように対峙した2つのリップ13（入口側リップ13aと出口側リップ13b）を有し、これらのリップ13によりランド14が形成されている。また、ランド14に連通した液溜めのためのマニホールド15を内部に有している。マニホールド15は、塗布液の供給量の変動を緩衝する働きを有している。電極材料塗布液16は、ダイノズル12の外部に設けられた塗布液供給システム22によってマニホールド15に定量供給され、さらにランド14を経て、リップ13先端部より吐出される。

【0036】塗布液供給システム22は、調整済みの電極材料塗布液16を貯留した塗布液タンク23と、このタンク23内に貯留された塗布液16を、ダイノズル12のマニホールド15内に連続的に供給する定流量ポンプ24と、塗布液タンク23とダイノズル12とを連結する供給流路（供給パス）25と、供給流路25に介挿された吐出弁26と、供給流路25の中間部（吐出弁26の上流側）に分岐して接続されたリターン流路27と、リターン流路27に介挿されたリターン弁28とを備えている。なお、図中符号29は流量計を示す。

【0037】このような塗布液供給システム22に接続されたダイノズル12によって塗布を行なう場合には、調整された電極材料塗布液16が、定流量ポンプ24により塗布液タンク23タンクから供給流路25を通りダイノズル12のマニホールド15内に連続的に供給される。そして、マニホールド15に供給された塗布液16は、ランド14を通ってリップ13先端の出口部より吐出され、連続的に走行する導電性基材17上に塗布される。

【0038】このような塗布において、導電性基材17上に長手方向の一定間隔ごとに未塗布部を設ける方法として、以下に示す4種類のフローが挙げられる。

【0039】1) ダイノズル12すなわちリップ13先端部を、導電性基材17から離間する方向に移動させることにより、未塗布部を形成する。このとき、ダイノズル12は、導電性基材17の塗布面に対して垂直方向に移動しても良いし、あるいはほぼ垂直ではあるがそれ以外の角度をなす方向に移動しても良い。また、移動は直

線的である方が良いが、曲線的に移動でも構わない。

【0040】2) ダイノズル12を、適当な点を中心にして導電性基材17の走行方向に対して平行な方向(走行方向またはその逆方向)に振らせあるいは回動させ、リップ13先端部を上方または下方に退避移動させることにより、未塗布部を形成する。このとき回動の中心は、ダイノズル12の重心でも良いしあるいはそれ以外の点でもよい。

【0041】3) 導電性基材17を、ダイノズル12のリップ13先端面に対してほぼ垂直な方向に移動させ、リップ13先端部から離間されることにより、未塗布部を形成する。

【0042】4) ダイノズル12および導電性基材17はいずれも動かさず、塗布液供給システム22によりダイノズル12への電極材料塗布液16の供給を間欠的に行ない、一定時間ごとにダイノズル12への塗布液の供給を完全に停止することにより、未塗布部を形成する。

【0043】すなわち、塗布液供給システム22において、吐出弁26の閉止によりダイノズル12への塗布液供給が停止されるとともに、このような供給停止時において、リターン弁28が開放され、塗布液16がリターン流路27を通って塗布液タンク23に戻るようになっている。塗布液の供給開始時には、リターン弁28が閉じると同時に吐出弁26が開き、このような弁の開閉により、塗布液16が吐出弁26を通ってダイノズル12のマニホールド15内に供給される。

【0044】また、ダイノズル12への塗布液供給の停止は、リターン流路27を用い、吐出弁26の閉止と定流量ポンプ24の運転停止だけによっても行なうことができる。さらに、図5に示すように、窒素、アルゴン等の不活性ガス30を塗布液が収容された密閉タンク31内に一定圧で送り込むことで、塗布液16の供給を行なうように構成するとともに、このような塗布液供給システムにおいて、吐出弁26の開閉動作のみによりダイノズル12への塗布液供給を停止し、未塗布部を形成することができる。

【0045】なお、1)~4) のいずれのフローにおいても、塗布時にダイノズル12のリップ13先端部が、導電性基材17の塗布面に対してほぼ垂直な向きに配置されていることが好ましいが、直角以外の角度をなすように配置しても良い。また、4) に示したダイノズル18への塗布液の間欠供給方式は、1)~3) の方法と併用して行なう方がより好ましい。

【0046】

【実施例】次に具体的に実施例を挙げて本発明をさらに詳しく説明するが、本発明の主旨から外れない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

【0047】実施例1

正極活物質としてLiCoO₂を55.2重量部、導電剤としてアセチレンブラックを3.6重量部、さらに結着剤と

してフッ素ゴム系バインダーを1.2重量部の割合でそれぞれ加え、溶媒として酢酸エチル40重量部を用いて混練・分散して、固形分濃度60重量%の正極合剤塗布液を得た。この塗布液の見掛け粘度は3000mPa·S(剪断速度13sec⁻¹)であった。

【0048】このスラリー状の塗布液を、厚さ15μmのアルミニウム箔の両面に、図3に示す塗布装置を用いて、かつ前記した1) の方法で長手方向の一定間隔ごとに未塗布部を設けながら、片面ずつ塗布した後、120°Cで熱風乾燥した。なお、塗布時のリップ先端部と導電性基材であるアルミニウム箔との間隔は0.4mm、未塗布時の両者の間隔であるダイノズルの後退距離は、アルミニウム箔に対して垂直方向に5mmであり、塗布速度すなわちアルミニウム箔の走行速度は2m/minであった。また、ダイノズルへの塗布液供給は、間欠供給システムを併用して行なった。

【0049】実施例2

正極合剤塗布液として、実施例1と同様にLiCoO₂、アセチレンブラック、フッ素ゴム系バインダー、および酢酸エチルを混練して、固形分濃度が65重量%で見掛け粘度が25000mPa·S(剪断速度13sec⁻¹)の塗布液を調製し、この塗布液をアルミニウム箔の両面に、実施例1と同様な方法で長手方向の一定間隔ごとに未塗布部を設けながら、片面ずつ塗布した。

【0050】実施例3

正極合剤塗布液として、実施例1と同様にLiCoO₂、アセチレンブラック、フッ素ゴム系バインダー、および酢酸エチルを混練して、固形分濃度が70重量%で見掛け粘度が40000mPa·S(剪断速度13sec⁻¹)の塗布液を調製し、この塗布液をアルミニウム箔の両面に、実施例1と同様な方法で長手方向の一定間隔ごとに未塗布部を設けながら、片面ずつ塗布した。

【0051】実施例4

負極活物質として繊維系の炭素を58.2重量部、結着剤としてスチレンとブタジエンの共重合化合物を1.2重量部、増粘剤としてカルボキシメチルセルロースを0.6重量部の割合でそれぞれ加え、溶媒として純水40重量部を用いて混練・分散して、固形分濃度60重量%の負極合剤塗布液を得た。この塗布液の見掛け粘度は3000mPa·S(剪断速度13sec⁻¹)であった。

【0052】このスラリー状の塗布液を、厚さ12μmの銅箔の両面に、図3に示す塗布装置を用いかつ前記した1) の方法で長手方向の一定間隔ごとに未塗布部を設けながら、片面ずつ塗布した後、100°Cで熱風乾燥した。なお、塗布時のリップ先端部と導電性基材である銅箔との間隔は0.3mm、未塗布時のダイノズルの後退距離は銅箔に対して垂直方向に5mmであり、塗布速度は2m/minであった。また、ダイノズルへの塗布液供給は、間欠供給システムを併用して行なった。

【0053】実施例5

負極合剤塗布液として、実施例 4 と同様に纖維系の炭素、スチレンーブタジエン共重合化合物、カルボキシメチルセルロース、および純水を混練して、固形分濃度が 64重量%で見掛け粘度が10000mPa・S（剪断速度 13sec⁻¹）の塗布液を調製し、この塗布液を銅箔の両面に、実施例 4 と同様な方法で長手方向の一定間隔ごとに未塗布部を設けながら、片面ずつ塗布した。

【0054】実施例 6

負極合剤塗布液として、実施例 4 と同様に纖維系の炭素、スチレンーブタジエン共重合化合物、カルボキシメチルセルロース、および純水を混練して、固形分濃度が 68重量%で見掛け粘度が20000mPa・S（剪断速度 13sec⁻¹）の塗布液を調製し、この塗布液を銅箔の両面に、実施例 4 と同様な方法で長手方向の一定間隔ごとに未塗布部を設けながら、片面ずつ塗布した。

【0055】実施例 7

正極合剤塗布液として実施例 1 と同じ塗布液（固形分濃度60重量%、見掛け粘度 3000mPa・S）を使用し、これをアルミニウム箔の両面に、図 3 に示す塗布装置を用い（かつ前記 2）の方法で長手方向の一定間隔ごとに未塗布部を設けながら、片面ずつ塗布した。なお、塗布時のリップ先端部と導電性基材であるアルミニウム箔との間隔は 0.4mm、未塗布時のダイノズルの退避角度はアルミニウム箔の走行方向と反対側に 3° であり、塗布速度は2m/minで塗布を行なった。また、ダイノズルへの塗布液供給は間欠供給システムを併用して行なった。

【0056】実施例 8

正極合剤塗布液として実施例 2 と同じ塗布液（固形分濃度65重量%、見掛け粘度25000mPa・S）を使用し、これをアルミニウム箔の両面に、実施例 7 と同様な方法で長手方向の一定間隔ごとに未塗布部を設けながら、塗布を行なった。

実施例 9

正極合剤塗布液として実施例 3 と同じ塗布液（固形分濃度70重量%、見掛け粘度40000mPa・S）を使用し、これをアルミニウム箔の両面に、実施例 7 と同様な方法で長手方向の一定間隔ごとに未塗布部を設けながら、片面ずつ塗布した。

【0057】実施例 10

負極合剤塗布液として実施例 4 と同じ塗布液（固形分濃度60重量%、見掛け粘度 3000mPa・S）を使用し、これを銅箔の両面に、図 3 に示す塗布装置を用い（かつ前記 2）の方法で長手方向の一定間隔ごとに未塗布部を設けながら、片面ずつ塗布した。なお、塗布時のリップ先端部と導電性基材である銅箔との間隔は 0.3mm、未塗布時のダイノズルの退避角度は銅箔の走行方向と反対側に 3° であり、塗布速度は2m/minで塗布を行なった。また、ダイノズルへの塗布液供給は間欠供給システムを併用して行なった。

【0058】実施例 11

負極合剤塗布液として実施例 5 と同じ塗布液（固形分濃度64重量%、見掛け粘度10000mPa・S）を使用し、これを銅箔の両面に、実施例 10 と同様な方法で長手方向の一定間隔ごとに未塗布部を設けながら、片面ずつ塗布した。

【0059】実施例 12

負極合剤塗布液として実施例 6 と同じ塗布液（固形分濃度68重量%、見掛け粘度20000mPa・S）を使用し、これを銅箔の両面に、実施例 10 と同様な方法で長手方向の一定間隔ごとに未塗布部を設けながら、片面ずつ塗布した。

【0060】実施例 13

正極合剤塗布液として実施例 1 と同じ塗布液（固形分濃度60重量%、見掛け粘度 3000mPa・S）を使用し、これをアルミニウム箔の両面に、図 3 に示す塗布装置を用い（かつ前記 3）の方法で長手方向の一定間隔ごとに未塗布部を設けながら、片面ずつ塗布した。なお、塗布時のリップ先端部と導電性基材であるアルミニウム箔との間隔は 0.4mm、未塗布時のアルミニウム箔の後退距離は、ダイノズルのリップ先端面に対して垂直方向に 5mm であり、塗布速度は2m/minで塗布を行なった。また、ダイノズルへの塗布液供給は間欠供給システムを併用して行なった。実施例 14

正極合剤塗布液として実施例 2 と同じ塗布液（固形分濃度65重量%、見掛け粘度25000mPa・S）を使用し、これをアルミニウム箔の両面に、実施例 13 と同様な方法で長手方向の一定間隔ごとに未塗布部を設けながら、片面ずつ塗布した。

実施例 15

正極合剤塗布液として実施例 3 と同じ塗布液（固形分濃度70重量%、見掛け粘度40000mPa・S）を使用し、これをアルミニウム箔の両面に、実施例 13 と同様な方法で長手方向の一定間隔ごとに未塗布部を設けながら、片面ずつ塗布した。

実施例 16

負極合剤塗布液として実施例 4 と同じ塗布液（固形分濃度60重量%、見掛け粘度 3000mPa・S）を使用し、これを銅箔の両面に、図 3 に示す塗布装置を用い（かつ前記 3）の方法で長手方向の一定間隔ごとに未塗布部を設けながら、片面ずつ塗布した。なお、塗布時のリップ先端部と導電性基材である銅箔との間隔は 0.3mm、未塗布時の銅箔の後退距離は、ダイノズルのリップ先端面に対して垂直方向に 5mm であり、塗布速度は2m/minで塗布を行なった。また、ダイノズルへの塗布液供給は間欠供給システムを併用して行なった。

【0061】実施例 17

負極合剤塗布液として実施例 5 と同じ塗布液（固形分濃度64重量%、見掛け粘度10000mPa・S）を使用し、これを銅箔の両面に、実施例 16 と同様な方法で長手方向の一定間隔ごとに未塗布部を設けながら、片面ずつ塗布し

た。

【0062】実施例18

負極合剤塗布液として実施例6と同じ塗布液（固形分濃度68重量%、見掛け粘度20000mPa・S）を使用し、これを銅箔の両面に、実施例16と同様な方法で長手方向の一定間隔ごとに未塗布部を設けながら、片面ずつ塗布した。

【0063】実施例19

正極合剤塗布液として実施例1と同じ塗布液（固形分濃度60重量%、見掛け粘度 3000mPa・S）を使用し、これをアルミニウム箔の両面に、図3に示す塗布装置を用い、かつ前記4）に示したダイノズルへの塗布液の供給を間欠的に行なう方法で、長手方向の一定間隔ごとに未塗布部を設けながら片面ずつ塗布した。なお、塗布時と未塗布時のリップ先端部と導電性基材であるアルミニウム箔との間隔は、いずれも 0.4mmであり、塗布速度は2m/minで塗布を行なった。

【0064】実施例20

正極合剤塗布液として実施例2と同じ塗布液（固形分濃度65重量%、見掛け粘度25000mPa・S）を使用し、これをアルミニウム箔の両面に、実施例19と同様な方法で長手方向の一定間隔ごとに未塗布部を設けながら、片面ずつ塗布した。

実施例21

正極合剤塗布液として実施例3と同じ塗布液（固形分濃度70重量%、見掛け粘度40000mPa・S）を使用し、これをアルミニウム箔の両面に、実施例19と同様な方法で長手方向の一定間隔ごとに未塗布部を設けながら、片面ずつ塗布した。

実施例22

負極合剤塗布液として実施例4と同じ塗布液（固形分濃度60重量%、見掛け粘度 3000mPa・S）を使用し、これを銅箔の両面に、図3に示す塗布装置を用い、かつ前記4）に示したダイノズルへの塗布液の供給を間欠的に行なう方法で、長手方向の一定間隔ごとに未塗布部を設けながら片面ずつ塗布した。なお、塗布時および未塗布時のリップ先端部と導電性基材である銅箔との間隔は、いずれも 0.3mmであり、塗布速度は2m/minで塗布を行なった。

【0065】実施例23

負極合剤塗布液として実施例5と同じ塗布液（固形分濃度64重量%、見掛け粘度10000mPa・S）を使用し、これを銅箔の両面に、実施例22と同様な方法で長手方向の一定間隔ごとに未塗布部を設けながら、片面ずつ塗布した。

【0066】実施例24

負極合剤塗布液として実施例6と同じ塗布液（固形分濃度68重量%、見掛け粘度20000mPa・S）を使用し、これを銅箔の両面に、実施例22と同様な方法で長手方向の一定間隔ごとに未塗布部を設けながら、片面ずつ塗布し

た。

【0067】比較例1

正極合剤塗布液として、実施例1と同様にLiCoO₂、アセチレンブラック、フッ素ゴム系バインダー、および酢酸エチルを混練して、固形分濃度が50重量%で見掛け粘度が 450mPa・S（剪断速度 13sec⁻¹）の塗布液を調製し、この塗布液をアルミニウム箔の両面に、実施例7と同様に、図3に示す塗布装置を用いかつ前記2）の方法で長手方向の一定間隔ごとに未塗布部を設けながら、片面ずつ塗布した。

【0068】比較例2

正極合剤塗布液として、実施例1と同様にLiCoO₂、アセチレンブラック、フッ素ゴム系バインダー、および酢酸エチルを混練して、固形分濃度が75重量%で見掛け粘度が 120000mPa・S（剪断速度 13sec⁻¹）の塗布液を調製し、この塗布液をアルミニウム箔の両面に、実施例7と同様に、図3に示す塗布装置を用いかつ前記2）の方法で長手方向の一定間隔ごとに未塗布部を設けながら、片面ずつ塗布した。

【0069】比較例3

負極合剤塗布液として、実施例4と同様に繊維系の炭素、スチレンーブタジエン共重合化合物、カルボキシメチルセルロース、および純水を混練して、固形分濃度が45重量%で見掛け粘度が420mPa・S（剪断速度 13sec⁻¹）の塗布液を調製し、この塗布液を銅箔の両面に、実施例10と同様に、図3に示す塗布装置を用いかつ前記2）の方法で長手方向の一定間隔ごとに未塗布部を設けながら、片面ずつ塗布した。

【0070】比較例4

負極合剤塗布液として、実施例4と同様に繊維系の炭素、スチレンーブタジエン共重合化合物、カルボキシメチルセルロース、および純水を混練して、固形分濃度が70重量%で見掛け粘度が 110000mPa・S（剪断速度 13sec⁻¹）の塗布液を調製し、この塗布液を銅箔の両面に、実施例10と同様に、図3に示す塗布装置を用いかつ前記2）の方法で長手方向の一定間隔ごとに未塗布部を設けながら、片面ずつ塗布した。

【0071】比較例5

正極合剤塗布液として実施例1と同じ塗布液（固形分濃度60重量%、見掛け粘度 3000mPa・S）を使用し、これをアルミニウム箔の両面に、リバースロール方式により、バックアップロールが離れると同時にコーティングロールを停止する方法で長手方向の一定間隔ごとに未塗布部を設けながら、片面ずつ塗布した。なお、塗布速度は2m/minで塗布を行なった。

【0072】比較例6

実施例2と同じ正極合剤塗布液（固形分濃度65重量%、見掛け粘度25000mPa・S）を使用し、これをアルミニウム箔の両面に、比較例5と同様な方法で長手方向の一定間隔ごとに未塗布部を設けながら、片面ずつ塗布を行な

った。

【0073】比較例7

実施例3と同じ正極合剤塗布液（固形分濃度70重量%、見掛け粘度40000mPa・S）を使用し、これをアルミニウム箔の両面に、比較例5と同様な方法で長手方向の一定間隔ごとに未塗布部を設けながら、片面ずつ塗布を行なった。

【0074】比較例8

正極合剤塗布液として比較例1と同じ塗布液（固形分濃度50重量%、見掛け粘度 450mPa・S）を使用し、これをアルミニウム箔の両面に、比較例5と同様な方法で長手方向の一定間隔ごとに未塗布部を設けながら、片面ずつ塗布を行なった。

【0075】比較例9

正極合剤塗布液として比較例2と同じ塗布液（固形分濃度75重量%、見掛け粘度 120000mPa・S）を使用し、これをアルミニウム箔の両面に、比較例5と同様な方法で長手方向の一定間隔ごとに未塗布部を設けながら、片面ずつ塗布を行なった。

【0076】比較例10

負極合剤塗布液として実施例4と同じ塗布液（固形分濃度60重量%、見掛け粘度 3000mPa・S）を使用し、これを銅箔の両面に、比較例5と同様な方法で長手方向の一定間隔ごとに未塗布部を設けながら、片面ずつ塗布を行なった。

【0077】比較例11

実施例5と同じ負極合剤塗布液（固形分濃度64重量%、見掛け粘度10000mPa・S）を使用し、これを銅箔の両面に、比較例5と同様な方法で長手方向の一定間隔ごとに未塗布部を設けながら、片面ずつ塗布を行なった。

【0078】比較例12

実施例6と同じ負極合剤塗布液（固形分濃度68重量%、

見掛け粘度20000mPa・S）を使用し、これを銅箔の両面に、比較例5と同様な方法で長手方向の一定間隔ごとに未塗布部を設けながら、片面ずつ塗布を行なった。

【0079】比較例13

負極合剤塗布液として比較例3と同じ塗布液（固形分濃度45重量%、見掛け粘度420mPa・S）を使用し、これを銅箔の両面に、比較例5と同様な方法で長手方向の一定間隔ごとに未塗布部を設けながら、片面ずつ塗布を行なった。

【0080】比較例14

負極合剤塗布液として比較例4と同じ塗布液（固形分濃度70重量%、見掛け粘度 110000mPa・S）を使用し、これを銅箔の両面に、比較例5と同様な方法で長手方向の一定間隔ごとに未塗布部を設けながら、片面ずつ塗布を行なった。

【0081】次いで、実施例1～24および比較例1～14でそれぞれ作製された正極用塗布シートおよび負極用塗布シートにおいて、塗布厚を測定し塗布厚の均一性乃至安定性を調べた。すなわち、図6に示す塗布シートの断面図において、塗布層32の厚さが安定している塗布部中央の塗布厚を δ_c としたとき、この値(δ_c)と塗布開始から1mmの位置での塗布厚 δ_s との差 δ_{c-s} ($\delta_c - \delta_s$)と、 δ_c と塗布終了から1mm手前の位置での塗布厚 δ_e との差 δ_{c-e} ($\delta_c - \delta_e$)と、塗布開始から塗布厚が均一になるまでの長さ L_s 、および均一な塗布厚の部分から塗布終了までの長さ L_e をそれぞれ測定した。なおこの図において、符号33は、アルミニウム箔または銅箔を示す。また、液の塗布方向を矢印で示す。測定結果を表1および表2にそれぞれ示す。

【0082】

【表1】

	実施例																							
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
$\delta_{C-S} (\delta_C - \delta_S)$ (μm)	7	5	3	2	2	2	6	6	9	3	2	2	7	5	2	2	3	3	8	6	5	8	6	7
$\delta_{C-E} (\delta_C - \delta_E)$ (μm)	5	8	6	8	5	9	6	7	6	7	5	4	6	7	5	7	5	4	7	4	3	4	8	6
L_S (mm)	3	2	2	3	2	2	3	2	3	3	2	2	3	3	2	3	3	2	3	4	4	3	4	3
L_E (mm)	2	3	3	2	2	2	3	3	2	3	2	3	2	3	2	3	3	3	3	4	4	4	4	4

【表2】

	比較例													
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
$\delta_{C-S} (\delta_C - \delta_S)$ (μm)	47	-23	34	-25	-18	-21	-25	19	-37	-22	-24	-28	21	-31
$\delta_{C-E} (\delta_C - \delta_E)$ (μm)	23	-4	28	-2	-8	-8	-10	16	-25	-16	-15	-18	19	-24
L_S (mm)	16	10	23	12	17	24	25	22	16	13	21	26	24	19
L_E (mm)	18	5	28	10	6	15	4	19	6	5	7	7	26	6

これらの表から、実施例1～24により、各塗布部では塗布直後から塗布終了まで塗布厚が均一で安定しており、かつ電極合剤塗布液の全く存在しない良好な未塗布部を有する塗布シートが得られることがわかった。そして、これらのシートから電極を作製し、これを用いて常法により非水電解質電池を製造したところ、電池性能が良好で安全性に優れた電池が得られた。

【0083】これに対して、比較例1～14で作製された塗布シートでは、未塗布部の状態は良好であったが、塗布部と未塗布部との境界における塗布液の切れが悪く、塗布部の端部において塗布層が盛り上がってしまったり、塗布厚が極端に薄くなってしまった。その結果、得られた塗布シートをローラープレス機により圧縮成形したところ、塗布層が盛り上がった塗布シートでは、導

電性基材の切断が発生した。また、塗布厚が極端に薄い塗布シートを用いて製造した電池では、電池性能および安全性が極端に低く、実用に供し得なかった。

【0084】

【発明の効果】以上の中から明らかなように、本発明によれば、電極合剤塗布液が存在しない良好な未塗布部を安定して効率的に形成し、特性の良好なシート状極板を製造することができる。そして、塗布液の塗布と同時に未塗布部が形成されるので、タブ板溶接のために電極合剤層を剥離する必要がなく、作業工数減による省人化や塗布工程の効率向上を図ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に用いるダイノズルの一例を模式的に示す断面図。

【図2】本発明により導電性基材上に形成される電極合剤塗布液の塗布パターンを示す平面図。

【図3】本発明のシート状極板の製造方法に使用する塗布装置の一実施例を模式的に示す図。

【図4】同塗布装置におけるダイノズルの別の設置態様を示す図。

【図5】本発明に使用する塗布装置において、塗布液の間欠供給システムの別の例を示す図。

【図6】本発明の実施例で得られた塗布シートの塗布方向に沿った断面図。

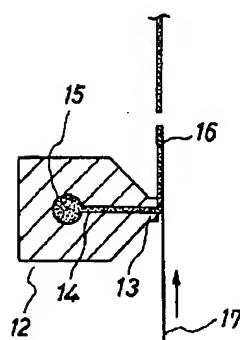
【図7】円筒形の非水電解質電池の構成の一例を示す断面図。

【図8】従来からのタブ板の接続方法を示す図であり、(a)は表面図、(b)は裏面図、(c)は(a)におけるA-A切断斜視図。

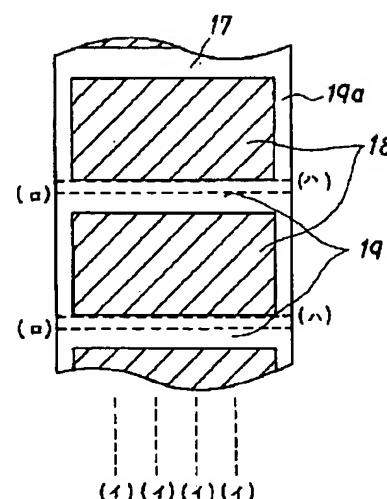
【符号の説明】

- 1 2 ……ダイノズル
- 1 3 ……リップ
- 1 4 ……ランド
- 1 5 ……マニホールド
- 1 6 ……電極材料（合剤）塗布液
- 1 7 ……導電性基材
- 1 8 ……電極合剤塗布部
- 1 9 ……未塗布部
- 2 0 ……バックアップロール
- 2 2 ……塗布液供給システム
- 2 3 ……塗布液タンク
- 2 4 ……定流量ポンプ
- 2 6 ……吐出弁
- 2 8 ……リターン弁
- 2 9 ……流量計
- 3 0 ……不活性ガス
- 3 1 ……密閉タンク

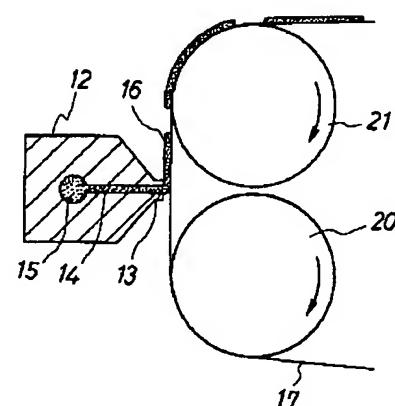
【図1】



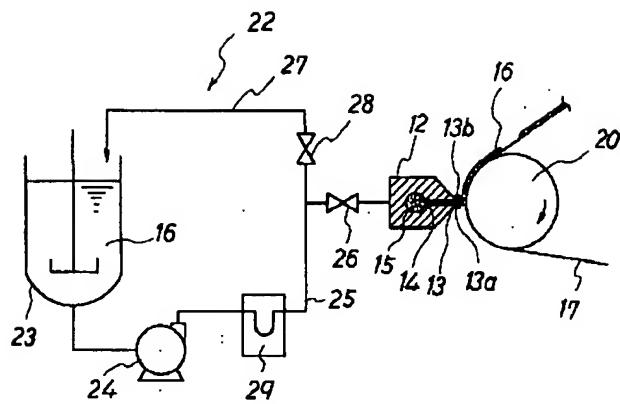
【図2】



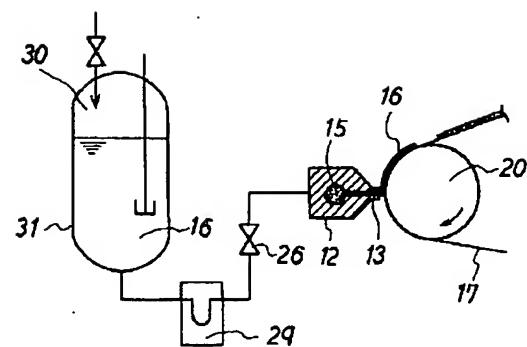
【図4】



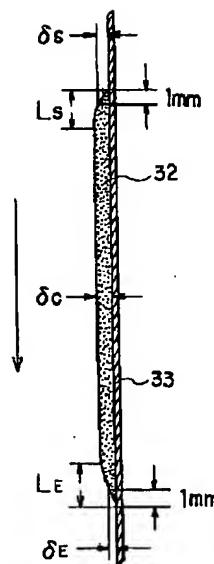
【図3】



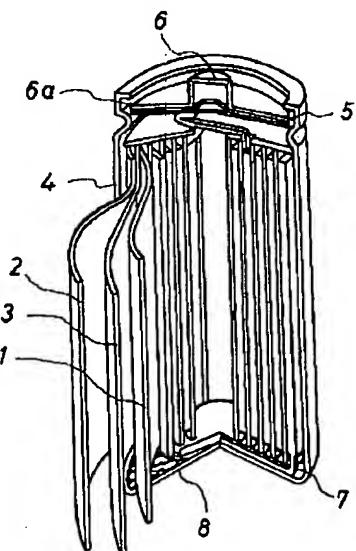
【図5】



【図6】

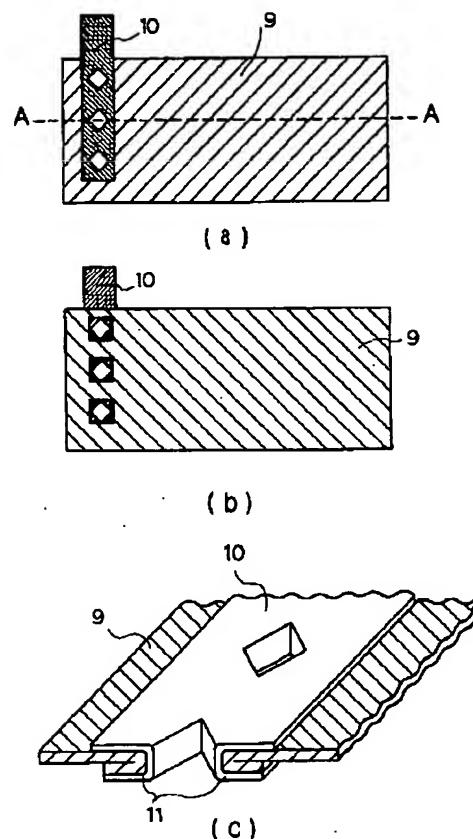


【図7】



BEST AVAILABLE COPY

【図8】



フロントページの続き

(72)発明者 松本 浩一
東京都品川区南品川3丁目4番10号 東芝
電池株式会社内

BEST AVAILABLE COPY